

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DESCRIPTION

The invention concerns a procedure to the direct manufacture of carbide out of tungsten-haltigen connections, by means of a Kohlenmonoxid and coal dioxide of containing atmosphere.

The conversion of tungsten-haltigen connections, especially Wolframoxiden, with Kohlenmonoxid, if necessary also a mixture out of Kohlenmonoxid and coal dioxide in increased temperature is confessed at itself.

So open beard the US patent writing 4,172,808 a procedure with which WO_3 is transferred in temperatures of 590 to 680 DEG C in a Kohlenmonoxidstrom, that 5 to 10% coal dioxides contains, to tungsten carbide powders. The product contains yet 2% oxygen, is therefore not complete durchreagiert. Furthermore the product shows a nichtspezifizierte quantity on its surface at free carbon. In accordance with US-A 4,172,808 is the oxygen salaries for catalyst uses acceptable and the superficial free carbon for a high catalyst activity required. Such tungsten-carbide powders are however for the use unfit as a hard material in hard metals because it arrives herewith on an exact control of the carbon salary in the frame less Hundertstel percent.

In accordance with US-patent 5,230,729, the Gasphasenkarburierung is described by means of a CO_2/CO -mixture for a part step of the manufacture of feinteiligem WC-Co-powder for the hard metal manufacture. After that the tungsten-precursor connection $Co(en)_3WO_4$ is reduced first of all in a wasserstoffhaltigen Inertgasstrom to hochporösem Co-W-metal, is removed subsequently in the Kohlenmonoxid-Gasstrom to the WC-Co karburiert and after that in a CO_2/CO -Gasstrom free carbon. At the same time Karburierungstemperaturen are used of 700 to 850 DEG C.

US-patent 5,230,729 takes furthermore on a state of the technology reference after which the Karburierung was carried out to WC-Co-powder in carbon activities by 0.35 to 0.95 obviously without the intermediate stage of the hydrogen reduction to the Co-W. At the same time is looked at as disadvantageous that it comes based on the Kohlenmonoxidzersetzung caused strong by the presence of cobalt already in low temperatures katalytisch to a strong carbon reception through the WC-Co-exit materials, that leads to a metastabilen between phase. Through it very long Reaktionsseiten become required.

Based on the missing katalytischen effect of the cobalt, the apprenticeships are not regarding

Gasphasenkarburierung to the manufacture of WC-Co transferable on the manufacture of WC-powders.

Extensive investigations became of LEMAITRE, VIDICK, DELMON in Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 111 (1982) pp. 449-463 and journal of Catalysis 99 (1986) pp. 415-427 to the manufacture of tungsten-carbide powders through

Gasphasen-Karburierung announced whereby both Kohlenmonoxid and mixtures were used out of coal dioxide and Kohlenmonoxid with coal dioxide salaries by 9 to 50% in the temperature area by 722 to 850 DEG C. At the same

time became both received partially was observed powder with high shares in free carbon and strong unterkarburierter tungsten carbide powder and/or W₂C-Pulver; also a Rückoxidation to the Wolframoxid. As optimal a

Karburierungstemperatur is looked at of 750 DEG C.

The joint Resumée of the state of the technology seems to be that a Gasphasenkarburierung with pure Kohlenmonoxid leads in temperatures above of 850 DEG C based on the Boudouard-balance to an occupancy of the precursor connection with graphite similar carbon, so that the reaction is braked and/or comes for standing and therewith at least technically not realizable long reaction times required are. On the other hand the announced attempts

of the state of the technology seem to belay that in use of CO₂/CO-Karburierungsgasgemischen with CO₂-Gehalten, that correspond in Karburierungstemperatur of about the situation of the Boudouard-balance or lie about that, is not a complete Karburierung possible.

It was found now that an essentially complete Karburierung is obtained by tungsten-precursor connections, if in the temperature area by 800 to 1000 DEG C, preferably 850 to 950 DEG C, a Karburierungsgas used becomes, whose coal lies

dioxide-salary, related on coal dioxide and Kohlenmonoxid, above the Boudouard-balance in Karburierungstemperatur, i.e. the one carbon activity smaller 1 shows. Lies the coal dioxide salaries however too highly, takes place an

incomplete Karburierung and/or even incomplete reduction. Invention appropriate for preferred the carbon activity of the CO/CO₂ should- mixture between 0.4 and 0.9, especially prefers lie between 0.5 and 0.85.

The connection between the relative shares of CO and CO₂ in the Karburierungsgas on the one hand and the carbon activity a_c on the other hand calculated itself out of the following formula: $\ln a_c = \ln (p_{CO}/p_{CO_2}) + 20715/T$ -

21.24 whereby p_{CO} designates and/or p_{CO_2} the respective Partialdruck of CO and/or CO₂ and T the absolute temperature in K. The Boudouard-balance corresponds a carbon activity $a_c = 1$.

Through it, that the carbon activity is held during the process littler one, thermodynamically

impossibly is made the separation of elementary carbon so that the carbon salaries of the received tungsten carbide reproducible and exactly driven will can. On the other hand is in temperatures above of 800 DEG C, preferably 850 DEG C, that CO₂-Gleichgewichtskonzentration already so slightly that also in exceeding of the balance concentration another completely and sufficiently fast reduction and Karburierung of the tungsten connection precursor connection results. Especially preferred the CO₂/CO-Partialdruck should ratio 1: do not exceed 8.

The invention appropriate for procedure is before the background the in the publication journal of Catalysis 99, S. 430, fig. 5, announced phases chart of the system WO₃-WO₂-W-W₂C-WC-C surprisingly because after the phases chart above of 800 DEG C through Karburierung with a CO₂/CO-Gemisch with a CO₂-Gehalt above the Boudouard-balance the phase W₂C should emerge and a Karburierung should not take place to the WC in any case within technically realizable reaction times.

Object of the existing invention is therefore a procedure to the manufacture of Refraktärmetallkarbiden through Gasphasenkarburierung of tungsten-powder and or suitable tungsten-precursor connection powders in temperatures above of 850 DEG C, that is marked, in that as a karburierende gas phase a CO₂/CO-Gemisch with a CO₂-Gehalt, that lies above the Boudouard-balance-salary corresponding to the Karburierungstemperatur, used becomes.

Preferably a gas phase is used, that consists except unavoidable traces at nitrogen, Argon and helium Exclusively of coal dioxide and Kohlenmonoxid.

To the maintenance of the vorgewählten CO₂-CO-Verhältnisses, formed coal dioxide is drawn-off during the reduction and Karburierung. This can result in that dependent upon the CO₂-Gehalt of the gas phases Kohlenmonoxid in the Karburierungsreaktor is initiated or the reactor with the gas phase that shows the vorgewählte CO₂-CO-Verhältnis becomes, gespült.

Preferred the Karburierungstemperatur amounts to 900 to 950 DEG C.

The CO₂-Gehalt of the CO₂-CO-Gemischs lies preferably beneath of 8 mol-% in the temperature area of 850 to 900 DEG C and in the temperature area above 900 DEG C beneath 4 mol-%.

The Karburierung in Karburierungstemperatur is carried out preferably over a period of 4 to 10 hours, especially preferred over a period of 5 to 8 hours. Preferred are used in the frame of the invention appropriate for procedure as a carbide-precursor-tungsten-Oxidpulver. The invention

appropriate for procedure then especially is preferred if a connected before reduction is avoided by Oxiden and/or other precursor connections to the metal.

As far as other tungsten-precursor connections are used, these become preferably in a connected before Calcinierschritt the Oxid zersetzt. This has the advantage that the Karburierungsgas will not pollute through decomposition products and therefore rezirkuliert will can.

After a further preferred execution form of the invention, the tungsten carbides received after the invention appropriate for procedure in the connection are subjected at the Karburierung of a warmth treatment in 1150 to

1800 DEG C. Preferred the temperature amounts to prefers 1350 to 1550 DEG C in the subsequent warmth treatment, especially until 1450 DEG C. The thermal follow-up treatment can be carried out for example in the through

push oven for a duration by 1 to 60 minute, preferably 25 to 50 minutes. If necessary the warmth treatment can be led under supplement by kohlenstoffhaltigen connections.

Ends the invention appropriate for available feinteiligen carbide powders can be produced Sinterteile with homogeneous structures and high hardnesses, without that an intensive reconditioning is necessary through mill. At the same

time hardnesses of the gesinterten hard-metal are reached, that in same bandage receipt over which commercial sorts lie. This lies also that the invention appropriate for received carbides are little agglomeriert and exist in almost

uniform grain size so that the inclination becomes secondary grain growth during the Sinterung insignificant.

Especially sinterstabile carbide powders are received through the thermal follow-up treatment because crystal lattice mistakes extensively are dismantled by the thermal follow-up treatment.

Also tungsten-carbide powder with fine primary grain, expressed as a coherence length, and high crystal quality are object of the existing invention, expressed through the lattice distortion in%, whereby lattice distortion and

coherence length after B. E. Warren and B. L.S Averbach, journal of Applied Physics, 21 (1950) pp. 595-599 determined became. At the same time the invention appropriate for tungsten-carbide is marked through a relation of coherence

length x and lattice distortion y in accordance with the formula $y < (-4,06.10nm.x + 0.113)\%$ (I).

Especially invention appropriate for tungsten-carbide of wise preferred a relation between coherence length x and lattice distortion y up, that both following conditions fulfilled: $y < (-2,5.10nm.x + 0.1025)\%$ (IIa) and $y <$

$(-7,78.10nm.x + 0.1395)\%$ (IIb).

The invention more closely is clarified later based on the enclosed figures: especially preferred tungsten-carbides are marked through the relation of coherence length x and lattice distortion of y in accordance with

formula $y > (1 - x/3600 \text{ nm})0.075\%$ (III).

Such tungsten-carbides are received through temperature treatment in the connection at the Karburierung.

Fig. 1 shows the relation between lattice distortion and coherence length of the invention appropriate for preferred tungsten carbide powder whereby the figures refer at the readings to the later indicated examples and the letters at the Messpunkten outside of the invention appropriate for area on products present in the market.

Fig. A REM-reception of a tungsten-carbide powder 2 produced in accordance with the following example shows 2.

Fig. A REM-reception of the tungsten powder carbide powder 3 produced in accordance with example shows 3.

Fig. A REM-reception of the tungsten powder carbide powder 4 produced in accordance with example shows 4.

Fig. 5 and 6 show REM-receptions of hard metals, produced under use of tungsten of carbide powders in accordance with example 1 and/or 3.

The invention more closely is clarified later based on of examples.

Examples

Example 1

In a Sinterofen, 2 kg of WO₃-blau, 0.60 μm ms became (ASTM B330), on 500 DEG C under N₂-Atmosphäre aufgeheizt. Subsequently was evacuated and was changed on CO/CO₂-process gas, amounted to whereby the CO/CO₂-Verhältnis 97/3, and on 920 DEG C aufgeheizt. The carbon activity amounted to in reaction temperature 0.65. the CO₂ emerged during the reaction became consecutively removes and replaces by CO whereby the CO/O₂-Verhältnis was held by 97/3 constant. The reaction was concluded after 8 hours so that the oven was able to cool off then

under N₂ on room temperature. One recovered about 1.5 kg of Puler what let identify itself based on the x-ray bending as a phase pure tungsten carbide. The powder draws itself through following analyses values from: C_{ges} = 5,90%, C_{frei} <0,02%; O = 0,57%, N = 0,06%; FSSS = 0.47 μ ms (ASTM B330)

That above and in the gone bad indicated% -values have references to weight percent.

Examples 2

Into a Sinterofen became how in example 1 described, 2 kg of WO₃-blau tungsten carbide transferred whereby here during the Abkühlphase yet until 700 DEG C under process gas worked became, before one let cool off then under N₂ on room temperature: C_{ges} = 5,89%, C_{frei} <0,02%; O = 0,41%, N = 0,07%; FSSS = 0.32 μ ms (ASTM B330)

The so won powder became thermally treats again 40 minutes in the through push oven in 1400 DEG C whereby the aufkohlende atmosphere sufficed in the oven in order to arrive nearly at the theoretical carbon salaries of the tungsten carbide. The powder received from that (fig. 2) draws itself through following analyses values from: C_{ges} = 6,08%, C_{frei} <0,03%; O = 0,23%, N = 0,05%; FSSS = 0.40 μ ms (ASTM B330)

Examples 3

It was worked by analogy examples 2, with which difference that here feinteilige tungsten acid (Fss = 0.40 μ ms, in accordance with ASTM B330) was used for the Karburierung. To beginning, the material became 3 hours in situ calziniert in 500 DEG C in order to continue then like in examples 2. Based on the REM-reception (fig. 3) one recognizes that the powder little agglomeriert exists. C_{ges} = 6,08%, C_{frei} <0,03%; O = 0,24%, N = 0,05%; FSSS = 0.29 μ ms (ASTM B330)

Examples 4

It was worked became by analogy like in examples 3, was transferred became only with the difference that before the high temperature step the carbide powder with 0.6% Cr₃C₂ to guarantee and, around the theoretical carbon salaries, with a calculated quantity of carbon. Following Pulverkenndaten were received: C_{ges} = 6,14%, C_{frei} <0,02%; O = 0,36%, N = 0,05%; FSSS = 0.37 μ ms (ASTM B330)

It lay a little agglomeriertes feinteiliges powder before (fig. 4).

Examples 5

It was worked like in examples 3, only with the difference that a tungsten acid was used, whose grain size lay in 0.6 μm (measured after FSSS, in accordance with ASTM B330). The received powder was hardly agglomeriert and existed finely distributed. Following know data were determined: $C_{\text{ges}} = 6,07\%$, $C_{\text{frei}} < 0,04\%$; $O = 0,20\%$, $N = 0,05\%$; FSSS = 0.30 μm (ASTM B330)

Determination of lattice distortion and coherence length

Of all powder materials became in accordance with the procedure after BE Warren and BL Averbach, J. Appl. Phys 21(1950) 595 that lattice distortion determines and the coherence length and registered into a chart. Additional this procedure became also on tungsten carbide powder of other origin (powder S. N, T and D) used and registered into the chart (fig. 1). The values are summarized in following table:

Table 1

Hard metal tests

Of some materials, hard metal tests were carried out whereby with Cr_3C_2 and VC gedopt became, in a Cobaltanteil in the hard metal mixture of 10%. For that the hard metal mixtures were ground 4 hours in the Attritor (0.5 l; 300 g hard metal mixtures in 2100 g Hartmetalkugeln, size 3-4 mm) in Hexan and in 1380 DEG C 45 minutes in the vacuum gesintert. In table 2, some Hartmetallkennwerte are summarized:

Table 2

The carbide powder out of example 1 which was not hochtemperaturstabilisiert, tended reinforced to secondary grain growth, wohingegen the remaining materials that were wärmebehandelt, homogeneous structures shwere (fig. 5 and 6).

CLAIMS

1. Procedure to the manufacture of tungsten carbide through Gasphasenkarburierung of tungsten powders and or suitable tungsten precursor connection powders in temperatures of above 850 DEG C, marked in that as a karburierende gas phase a CO_2/CO -Gemisch with a CO_2 -Gehalt, that lies above the

Boudouard-Gleichgewichtsgehaltes corresponding to the Karburierungstemperatur, used becomes.

2. Procedure after claim 1, marked in that the Karburierung is carried out in a carbon activity by 0.4 to 0.9.

3. Procedure after claim 1 or 2, marked in that the Karburierungstemperatur amounts to 900 to 950 DEG C.

4. Procedure after one of the claims 1 to 3, marked in that the Karburierung is carried out in Karburierungstemperatur over a period by 4 to 10 hours.

5. Procedure after one of the claims 1 to 4, marked in that as a precursor connection Wolframoxidpulver used becomes.

6. Procedure after one of the claims 1 to 5, marked in that the tungsten carbides are subjected after the Karburierung of a warmth treatment in 1150 DEG C until 1800 DEG C.

7. Tungsten carbide, marked through a relation of coherence length x and lattice distortion y in accordance with the formula $y < (-4,45 \cdot 10^{-3} \cdot x + 0,113)\%$.

8. Tungsten carbide after claim 8 whereby coherence length fulfill x and lattice distortion y the following conditions: $y < (-2,5 \cdot 10^{-3} \cdot x + 0,1025)\%$ and $y < (-7,78 \cdot 10^{-3} \cdot x + 0,1395)\%$.

9. Sinterkörper, produced out of tungsten carbide in accordance with one of the claims 1 until 8.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-529360

(P2002-529360A)

(43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 31/34		C 0 1 B 31/34	4 G 0 4 6
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Q 4 K 0 1 7
9/22		9/22	Z 4 K 0 1 8
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	4 K 0 2 8
C 2 3 C 8/20		C 2 3 C 8/20	
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-582326 (P2000-582326)
(86) (22) 出願日 平成11年11月3日 (1999.11.3)
(85) 翻訳文提出日 平成13年5月2日 (2001.5.2)
(86) 国際出願番号 PCT/EP99/08373
(87) 国際公開番号 WO00/29325
(87) 国際公開日 平成12年5月25日 (2000.5.25)
(31) 優先権主張番号 198 52 459.5
(32) 優先日 平成10年11月13日 (1998.11.13)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

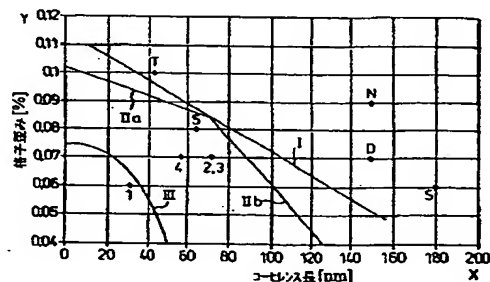
(71) 出願人 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
H. C. Starck GmbH
ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー・イムシュレーケ78-91
(72) 発明者 ギレ, ゲルハルト
ドイツ・デー38640ゴスラー・シュビタルシュトラッセ8
(72) 発明者 グリース, ベンノ
ドイツ・デー38302ボルフェンビュッテル・アンデアトングルーベ10アー
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相浸炭による炭化タングステンの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、タングステン粉末及び／又は粉末状の適切なタングステン前駆体化合物の850℃を超える温度における気相浸炭による炭化タングステンの製造方法に関する。本方法によれば、浸炭温度に対応するブドワー平衡含量を超えるCO₂含量を有するCO₂/CO混合物が、浸炭用気相として使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン粉末及び／又は適切なタングステン前駆体化合物粉末の850℃を超える温度における気相浸炭による炭化タングステンの製造方法であって、使用される浸炭用の気相が、浸炭温度に対応するブードワール平衡含量を超えるCO₂含量を有するCO₂/CO混合物であることを特徴とする製造方法。

【請求項2】 浸炭を、炭素含量が0.4～0.9で行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 浸炭温度が900℃～950℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 浸炭を、浸炭温度で、4～10時間に渉て行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 使用される前駆体化合物が炭化タングステン粉末であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 浸炭後、炭化タングステンを1,150℃～1,800℃で熱処理にかけるとを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 コーヒレンス長 x と格子歪み y との間の関係が、式：

$$y < (-4.45 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.113) \%$$

に従うことを特徴とする炭化タングステン。

【請求項8】 コーヒレンス長 x 及び格子歪み y が、次の条件：

$$y < (-2.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.1025) \%$$

$$y < (-7.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.1395) \%$$

を満足する請求項8に記載の炭化タングステン。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の炭化タングステンから製造された焼結部品。

元の中間段階を経ないで遂行された先行技術に言及している。コバルトの存在のために触媒的に低温でも起こった、一酸化炭素の実質的な分解から見て、出発物質であるWC-COによる炭素のかんりの吸着が行われ、それが準安定中間相を生じるという事実は、欠点と考えられる。その結果、非常に長い反応時間が必要となる。

【0006】

コバルトの触媒的効果が存在しないことから考えて、WC-COの製造での気相浸炭に関する技術は、WC粉末の製法に転用することはできない。

【0007】

広範な研究が、気相浸炭による炭化タングステン粉末の製法に関して、LEMAITE、VIDICK、DELEMONにより、Acta Chim. Acad. Sci., Hung. 111 (1982) 449-463頁及びJournal of Catalysis 99 (1986) 415-427頁に開示され、そこでは一酸化炭素及び、二酸化炭素含量9%～50%の二酸化炭素と一酸化炭素の混合物の両方が、772℃～850℃の温度範囲で使用された。高い比率の遊離炭素を有する粉末及び、高度に浸炭された炭化タングステン粉末又はWC粉末の両方の粉末が得られており、いくつかの場合には、タングステン酸化物への再酸化も観察された。750℃の浸炭温度が最適とみなされている。

【0008】

先行技術を組み合わせて総括すると、850℃を超える温度での、純粋な一酸化炭素を用いた気相浸炭では、グラファイトのような炭素での前駆体化合物のコーティングが起こり、ブードワール(Boudouard)平衡の観点からみると、反応は阻害されるか停止状態になる結果となっており、従って、少なくとも工業的規模では採算に合わない長時間の反応が必要となる。一方、開示された先行技術の試験は、もし、浸炭温度で、ブードワール平衡の位置に概略対応した、又はこれ以上のCO₂含量を有するCO₂/CO浸炭用ガス混合物が用いられたなら、完全な浸炭は不可能であるということを明らかに示しているように思われる。

【0009】

ここに、800℃～1000℃、好ましくは850℃～950℃の温度範囲に

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一酸化炭素と二酸化炭素とを含有する雰囲気を用いるタングステン含有化合物からの炭化物の直接的な製造方法に関する。

【0002】

タングステン含有化合物、特にタングステン酸化物の、一酸化炭素との、場合によっては二酸化炭素と二酸化炭素の混合物との、反応は、本来的に公知である。

【0003】

米国特許4,172,808には、二酸化炭素を5%～10%含有する一酸化炭素の流れの中で、590℃～680℃の温度で、WO₃が炭化タングステン粉末に転化される方法が開示されている。生成物はまだ2%の酸素を含有しているので完全に反応していない。更に、生成物は、その表面に遊離の炭素を不特定量含有している。US-A 4,172,808によると、この酸素含量は、触媒用途には許容されるものであり、表面の遊離炭素は、高い触媒活性のために必要である。しかしながら、超硬金属中での硬質固体としての用途の場合、炭素含有量に対して数百分の1パーセント以内の精密な制御が必要なのでこの種の炭化タングステン粉末は不適当である。

【0004】

米国特許5,230,729によると、CO₂/CO混合物による気相浸炭が、超硬金属製造用微粒子WC-CO粉末の製造の一部の段階に関して記載されている。この特許によると、タングステン前駆体化合物Co(en),WO₃が、最初、水素含有不活性ガス流中で、高度に多孔性のCo-W金属に還元され、次いで、一酸化炭素ガス流中で浸炭されてWC-COになり、そして次いでCO₂/COガス流中で遊離の炭素が除去される。この場合、700℃～850℃の浸炭温度が用いられる。

【0005】

米国特許5,230,729もまた、0.35～0.95の炭素含量(carbon activity)を持ったWC-CO粉末への浸炭が、明らかにCO-Wへの水素還元

において、用いられる浸炭用ガスが、浸炭温度でのブードワール平衡を超える、二酸化炭素と一酸化炭素を基準とした二酸化炭素含量を有する、即ち、1未満の炭素含量を有する場合に、タングステン前駆体化合物の実質的に完全な浸炭が達成されることが見出された。しかし、二酸化炭素含量が高すぎる場合には、浸炭が不完全になり、不完全な還元反応さえ起こってしまう。本発明によれば、CO/CO₂混合物の炭素含量は、好ましくは0.4～0.9であるべきであり、特に好ましくは0.5～0.85であるべきである。

【0010】

浸炭用ガスにおける一方のCOとCO₂の相対比率と他方の炭素量 a_c との関係は、次式から算出される。

$$\ln a_c = \ln(p_{CO}/p_{CO_2}) + 20715/T - 21.24$$

(式中、 p_{CO} と p_{CO_2} は、それぞれ、各々の場合におけるCOとCO₂の分圧を表し、TはKで表した絶対温度を示す)。ブードワール平衡は、炭素含量 $a_c=1$ に対応する。

【0011】

工程中での炭素含量が1未満に保たれているという事実のために、元素炭素の分離が熱力学的に不可能になっており、そのため得られた炭化タングステンの炭素含量を正確にそして再現可能な方法で制御することができる。一方、800℃、好ましくは850℃を超える温度では、CO₂平衡濃度は既に非常に低いので、たとえ平衡濃度を越えても、完全で充分な速さのタングステン前駆体化合物の還元と浸炭が行われる。特に好ましくは、CO₂/CO分圧比が1:8を超えるべきではない。

【0012】

本発明による方法は、出版物Journal of Catalysis 99 430頁、図5に開示された、WO₃-WO₂-W-W₂C-WC-CO系の状態図の背景と対照すると、驚くべきことである。なぜならば、その状態図によると、WC相が、ブードワール平衡を超えるCO₂含量を有するCO₂/CO混合物での浸炭によって800℃を超える温度で生成するべきであり、そしてWCへの浸炭は、工業的に採算性ある反応時間内ではいかなる比率でも起こらないはずで

あるからである。

【0013】

それゆえ、本発明は、850℃を超える温度での、タングステン粉末及び/又は適切なタングステン前駆体化合物粉末の気相浸炭による耐火性金属炭化物の製造方法であって、使用される浸炭用気相が、浸炭温度に対応したブドワー平衡含量以上のCO₂含量を持ったCO₂/CO混合物であることを特徴とする方法を提供する。

【0014】

使用される気相は、不可避の極少量の酸素、アルゴン及びヘリウムは別として、二酸化炭素と一酸化炭素だけから構成されているのが好ましい。

【0015】

予め選定したCO₂-CO比率を保つために、生成した二酸化炭素を、還元及び浸炭中に抜き去る。このことは、気相のCO₂含量の関数として、一酸化炭素を浸炭反応器に導入することにより、あるいは、予め選定したCO₂-CO比率を持った気相で反応器をフラッシュすることによって行うことができる。

【0016】

浸炭温度は、好ましくは900℃〜950℃である。

【0017】

CO₂-CO混合物のCO₂含量は、850℃〜900℃の温度範囲では、8モル%未満であり、900℃を超える温度範囲では、4モル%未満であるのが好ましい。

【0018】

浸炭温度での浸炭は、4〜10時間、特に好ましくは5〜8時間に渉て行われる。本発明による方法の範囲内では、タングステン炭化物粉末を、カーバイド前駆体として使用するのが好ましい。本発明による方法は、上流における、炭化物又は他の前駆体化合物の全炭への還元が避けられれば、特に好ましい。

【0019】

他のタングステン前駆体化合物を使用する場合には、これらを上流の焼成工程で分解して炭化物にするのが好ましい。このことは、浸炭用ガスが分解生成物に

よって汚染されることがなく、それゆえリサイクルすることができるという利点を持っている。

【0020】

本発明の、更なる好ましい変態によると、本発明の方法に従って得られた炭化タングステンが、浸炭後1150℃〜1800℃で熱処理を受ける。浸炭後の熱処理中の温度は好ましくは1350℃〜1550℃であり、特に好ましくは1450℃までである。この熱的後処理は、例えば、スライディング・バットキルン(sliding-batt kiln)中で1〜60分好ましくは25〜50分の同行うことができる。熱処理は、場合によっては、炭素含有化合物を添加して行うこともできる。

【0021】

均一構造で高硬度を持った焼結部品を、本発明に従って得ることができる微粒炭化物粉末から、研削による強力な仕上げの必要なしに、製造することができる。得られた焼結超硬金属の硬度は、同じバインダー含量の市販品より優れている。このことはまた、本発明により得られた炭化物が、凝集を殆ど起こしておらず、実質上均一粒子サイズで存在しており、従って焼結中に二次粒子成長の傾向が殆どみられないという事実にも依っている。熱的後処理により、結晶格子欠陥が大部分除かれるので、特に焼結に安定な炭化物粉末が、熱的後処理によって得られる。

【0022】

本発明はまた、コーヒレンス長で表現された微細な一次粒子、及び、%格子歪みによって表現された高い結晶品質を持った炭化タングステン粉末をも提供する。格子歪みとコーヒレンス長は、B. E. Warren and B. L. Averbach, Journal of Applied Physics, 21 (1950)、595-599頁によって定められる。本発明による炭化タングステンは、コーヒレンス長 x と格子歪み y との間の関係が、式：

$$y < (-4.06 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.113) \% \quad (I)$$

に従うことを特徴とする。

【0023】

本発明による特に好ましい炭化タングステンは、コーヒレンス長 x と格子歪み y との間に、以下の2つの条件：

$$y < (-2.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.1025) \% \quad (IIa) \text{ 及び}$$

$$y < (-7.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \times x + 0.1395) \% \quad (IIb)$$

を満たす関係を持っている。

【0024】

本発明は、添付の図に基づいて、より詳細に以下に説明する。

【0025】

特に好ましい炭化タングステンは、コーヒレンス長 x と格子歪み y との間の関係が、式：

$$y < (1 - x^2 / 3600 \text{ nm}^2)^{1/2} \times 0.075 \% \quad (III)$$

に従うことを特徴とする。この種の炭化タングステンは、浸炭に次いで熱処理することにより得られる。

【0026】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

実施例

実施例1

WO₃、0.60 μm (ASTMB330)、2 kg を焼結炉中N₂雰囲気下で500℃に加熱した。次いで炉を排気し、CO/CO₂比が9/3であるCO/CO₂プロセスガスに置換し、そして920℃に加熱した。炭素活量(carbon activity)は、反応温度において0.65であった。反応中に生成したCO₂は連続して除去し、COで置換して、CO/CO₂比を9/3に維持した。反応は8時間後に終了したので、次いで炉をN₂下で室温に冷却することができた。約1.5 kgの粉末を得、この粉末は、X線回折に基づいて純相の(pure-phase)炭化タングステンであると判定することができた。得られた粉末はつぎの分析値を特徴とする粉末であった。

【0027】

【表1】

$$\begin{aligned} C_{\text{total}} &= 5.90\% & C_{\text{graphite}} &< 0.02\% \\ O &= 0.57\% & N &= 0.06\% \\ FSSS &= 0.47 \mu\text{m} \text{ (ASTMB330)} \end{aligned}$$

【0028】

上記及び以降の%値は重量パーセントを指す。

実施例2

実施例1に記載したのと同様な方法で、2 kgのWO₃、青(blue)を焼結炉で炭化タングステんに転化した。本実施例の場合、冷却段階中、プロセスガス下で、700℃迄の温度で操作を行い、その後炉をN₂下で室温に冷却した。

【0029】

【表2】

$$\begin{aligned} C_{\text{total}} &= 5.89\% & C_{\text{graphite}} &< 0.02\% \\ O &= 0.41\% & N &= 0.07\% \\ FSSS &= 0.32 \mu\text{m} \text{ (ASTMB330)} \end{aligned}$$

【0030】

このようにして得られた粉末を、スライディング・バットキルン(sliding-batt kiln)中で1400℃で40分間、熱による後処理にかけたが、このときの炉における浸炭用雰囲気は炭化タングステンの炭素含有量が理論値に近づくために十分であった。それから得られた粉末(図2)は次の分析値を特徴とする粉末であった。

【0031】

【表3】

C_{total}=6.08% C₂₀₀₀<0.03%
O=0.23% N=0.05%
FSSS=0.40μm (ASTMB330)

【0032】

実施例3

微細粒子状のタングステン酸 (ASTMB330による、FSSS=0.40μm) を本実施例での浸炭に使用したことを除いて、実施例2と同様なやり方で操作を行った。最初に上記の原料をそのまま500℃で3時間焼成し、ついで実施例2と同様に操作を続けた。SEMの写真(図3)によって、粉体が殆ど凝集していないことが明らかである。

【0033】

【表4】

C_{total}=6.08% C₂₀₀₀<0.03%
O=0.24% N=0.05%
FSSS=0.29μm (ASTMB330)

【0034】

実施例4

高温度段階の前に、0.6%のC、C₂及び、理論的な炭素含有量を保証するために、計算量の炭素をその炭化物粉末に添加した事を除いて、実施例3と同様に操作を行った。次の粉体特性データを得た。

【0035】

【表5】

C_{total}=6.14% C₂₀₀₀<0.02%
O=0.36% N=0.05%
FSSS=0.37μm (ASTMB330)

表1

材料	格子歪み(%)	コーヒレンス長(μm)
実施例1	0.06	30.8
実施例2	0.07	72
実施例3	0.07	72
実施例4	0.07	56.5
実施例5	0.08	64.5
S	0.08	180
N	0.09	150
T	0.10	43.3
D	0.07	150

【0040】

超硬金属試験:

超硬金属試験を、いくつかの材料について、超硬金属混合物中のコバルト比率10%で、ドーピングをC、C₂及びVCで行って、実施した。この目的のため超硬金属混合物を粉砕器(attritor)(0.5リットル;超硬金属混合物300g及びサイズ3-4mmの超硬金属ボール2100g)中でヘキサン中で4時間粉砕し、そして真空下1380℃で45分焼結した。いくつかの超硬金属特性値が表2に要約してある。

【0041】

【表8】

【0036】

殆ど凝集していない微粒子粉末を得た(図4)。

実施例5

使用したタングステン酸の粒子サイズが0.6μm (ASTMB330によりFSSSによって測定)であったことを除いて、実施例3と同様に操作を行った。得られた粉末は殆ど凝集しておらず、そして微粒子形状であった。次の特性データを得た。

【0037】

【表6】

C_{total}=6.07% C₂₀₀₀<0.04%
O=0.20% N=0.05%
FSSS=0.30μm (ASTMB330)

【0038】

格子歪み及びコーヒレンス長の測定

全粉体材料の格子歪み及びコーヒレンス長をBE Warren, BL Averbach, J. Appl. phys. 21 (1950) 595の方法により測定し、グラフにプロットした。さらに、別の由来の炭化タングステン粉末(粉末 S, N, T及びD)にもこの方法を適用し、グラフ(図1)にプロットした。これらの数値が下記の表に要約してある。

【0039】

【表7】

表2

実施例	密度 g/cm ³	H _{max}	H ₉₀	HV _{0.05}	A-貫孔率
1	14.48	41.4	16.6	1925	A04 ISO 4505
2	14.39	42.2	15.4	2001	A04 ISO 4505
3	14.42	42.2	15.3	2001	A04 ISO 4505
5	14.44	43.0	14.5	2010	A02-A04 ISO 4505

HIC = 飽和圧縮力, Foerster Koezmet 1.096で測定, 単位kN/mm²

H₉₀ = 90%圧縮力, Foerster Koezmet 1.096で測定, 単位kN/mm²

HV_{0.05} = Vickers硬さ 30kg荷重, 単位kg/mm²

【0042】

高温で安定化されていない実施例1からの炭化物粉末では二次粒子が成長する傾向が増大しており、一方熱処理した他の材料は、構造が均質であった(図5及び図6)。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による好ましい炭化タングステン粉末の、格子歪みとコーヒレンス長との間の関係を示すグラフである。ここで、測定値の誤りの数字は実施例を指し、そして本発明の範囲外の測定点の誤りの数字は市販品を指している。

【図2】

実施例2に従って製造された炭化タングステン粉末のSEM写真である。

【図3】

実施例3に従って製造された炭化タングステン粉末のSEM写真である。

【図4】

実施例4に従って製造された炭化タングステン粉末のSEM写真である。

【図5】

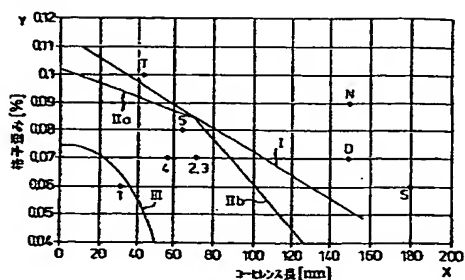
実施例1による炭化タングステン粉末を用いて製造した超硬金属のSEM写真である。

【圖 6】

実験例3による炭化タングステン粉末を用いて製造した超硬金属のSEM写真である。

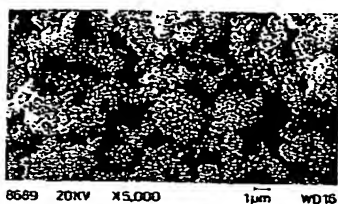
【圖 1】

Fig. 1



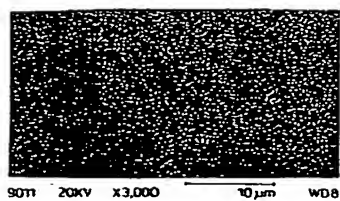
【圖 2】

Fig. 2



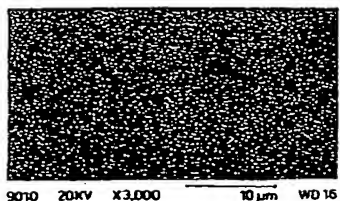
【图5】

Fig. 5



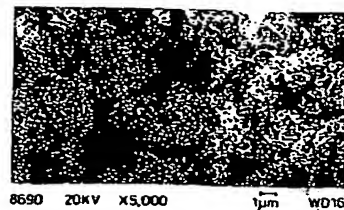
【圖 6】

Fig. 6



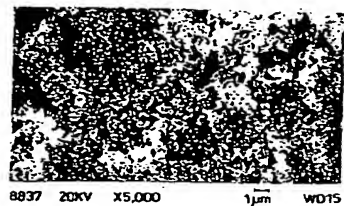
【圖 3】

Fig. 3



【圖 4】

Fig. 4



【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/08373	
Category	Class of invention, field of invention, type of invention, type of invention
A	FR 2 296 223 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 9 July 1976 (1976-07-09)
A	EP 0 296 294 A (MAY 83 DEY) 12 October 1988 (1988-10-12)

page 2 of 2

フロントページの続き

(81) 特許国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C R, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, F I, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, K Z, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, S L, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 プレトハウアー、イエルク

フィフ・デー・3112 ボン・カール・シュ
ルツェンシュトラーセ20

Fターム(参考) 4C046 M007 M002 M002 H004

4C017 A001 B009 A006 H001

4C018 A006 B011 K001

4C018 A001 A002 A004 A007 A008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/08373	
Publication date	Publication date
DE 1916340 A	09-04-1971
US 4172808 A	30-10-1979
FR 2294133 A	09-07-1976
EP 0296294 A	12-10-1988
DE 2713308 B	19-05-1978
DE 065240 A	17-07-1978
FR 2304542 A	20-10-1978
GB 1597196 A	03-09-1981
JP 5311809 A	19-10-1978
NL 7062301 A	27-09-1978
AD 0652076 A	10-05-1977
DE 2553373 A	16-05-1976
IT 1054033 B	10-11-1981
JP 5102300 A	22-07-1978
NL 7514013 A	19-05-1976
SE 7513990 A	14-06-1976
AD 1431080 A	13-10-1988
GB 2283421 A	19-10-1988
JP 6320000 A	27-10-1988

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【公報区分】第3部第1区分

【発行日】平成15年7月2日(2003. 7. 2)

【公表番号】特許2002-529360 (P2002-529360A)

【公表日】平成14年9月10日(2002. 9. 10)

【年費号数】

【出願番号】特許2000-582326 (P2000-582326)

【国際特許分類第7版】

C01B 31/34

B22F 1/00

9/22

C22C 29/08

C22C 8/20

【F I】

C01B 31/34

B22F 1/00

9/22

C22C 29/08

C22C 8/20

【手続補正】

【提出日】平成15年2月19日(2003. 2. 19)

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン粉末及び/又は適切なタングステン前駆体化合物粉末の850℃を超える温度における気相法による酸化タングステンの製造方法であって、使用される気相法の装置が、気相法に付随するブローリー平流装置を超えるCO₂含有量を有するCO₂/CO混合気体であることを特徴とする製造方法。

【請求項2】 コーヒレンス長xと粒子径yとの間の関係が、式：

$$y < (-4.45 \times 10^{-4} \ln x + 0.113) \mu\text{m}$$

に従うことを特徴とする酸化タングステン。